

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年    4 月 1 1 日  
Date of Application:

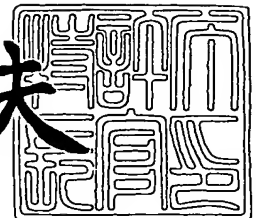
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 0 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 0 8 0 7 0 ]

出    願    人            ソニー株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0390115002

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 細谷 洋介

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー  
                                福島株式会社内

    【氏名】 山本 佳克

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100110434

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 佐藤 勝

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 076186

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0011610

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部に無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層が形成されていることを特徴とする正極活物質。

【請求項 2】 上記無機化合物が、リチウムを含む無機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 3】 上記無機化合物と上記炭素材料との重量比率が 99 : 1 ~ 60 : 40 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 4】 上記粒子と上記被覆層との重量比率が、98 : 2 ~ 70 : 30 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 5】 正極活物質と負極活物質とを備える非水電解質二次電池において、

上記正極活物質として、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部に無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層が形成されてなる正極活物質を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質及びそれを用いた非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高温特性を改善するための改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型 VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、急速に需要を拡大している。そしてこれらの電子機器の小型軽量化に伴い、ポータブル電源としての電池、特に二次電池について、

エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングを利用した、いわゆるリチウムイオン二次電池は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、その需要は大きく、また、耐環境性を向上させることによる適用範囲の拡大も期待されている。

#### 【0003】

リチウムイオン電池に使用される正極活物質としては、層状岩塩構造を有するリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等が実用化されている。それぞれに長所短所があるが、容量、コスト、熱的安定性等のバランスが最も良いことから、リチウムコバルト複合酸化物が現在幅広く利用されている。これに対して、リチウムマンガン複合酸化物は容量が低く高温保存特性が若干悪いこと、リチウムニッケル複合酸化物は結晶構造の安定性が若干低く、サイクル特性や耐環境性、特に高温特性に劣ること等の欠点があるものの、原料の価格および供給安定性の面ではリチウムコバルト複合酸化物より優れており、今後が大いに期待され研究が進められている。

#### 【0004】

上述のリチウム遷移金属複合酸化物のうちリチウムニッケル複合酸化物に関しては、ニッケルの一部を他の元素で置換することによりサイクル特性を向上させる方法（例えば、特許文献1及び特許文献2等を参照）、特定の金属塩等を添加する方法（例えば、特許文献3等を参照）、正極合剤中のバインダーを規定する方法（例えば、特許文献4等を参照）等が提案されている。しかしながら、本発明者らが調査したところ、上述の特許文献1～特許文献4に記載の方法では、耐環境性、特に高温特性の改善効果は不十分なものであった。

#### 【0005】

また、リチウムニッケル複合酸化物を用いた正極活物質の特性を改善する方法として、正極活物質の表面を導電剤や他の層状酸化物で被覆する方法（例えば、特許文献5～特許文献8等を参照）が提案されている。しかしながら、本発明者

らが調査したところ、特許文献5～特許文献8記載の方法では、単独の材料で正極活物質表面を被覆しており、高温環境下での特性を改善するといった効果が認められなかった。

【0006】

さらに、リチウム遷移金属複合酸化物の表面を他の化合物からなる層で被覆する方法（例えば、特許文献9～特許文献11等を参照）も提案されているが、いずれにおいても被覆層に炭素材料を含有する混合物を用いるという考え方はなく、やはり十分な効果は得られていない。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-37007号公報

【0008】

【特許文献2】

特開2001-35492号公報

【0009】

【特許文献3】

特開平7-192721号公報

【0010】

【特許文献4】

特開平10-302768号公報

【0011】

【特許文献5】

特開平7-235292号公報

【0012】

【特許文献6】

特開平11-67209号公報、

【0013】

【特許文献7】

特開平11-283623号公報

【0014】

【特許文献8】

特開2000-149950号公報

【0015】

【特許文献9】

特開平8-222219号公報

【0016】

【特許文献10】

特開2000-149948号公報

【0017】

【特許文献11】

特開2002-164053号公報

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、正極活物質に被覆層を設けるという考え方は従来から存在するものの、これによって非水電解質二次電池の高温特性を大幅に改善することは非常に困難であった。また、正極活物質として用いるリチウム遷移金属複合酸化物は、電極材料としては電子伝導性が不十分なために電池の内部抵抗を増加させる一因として問題とされているが、被覆層を構成する材料によっては、被覆層を設けることによって正極活物質の電子伝導性が現状よりさらに低下するという懸念もある。

【0019】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、リチウム複合酸化物を用いた正極活物質において、電子伝導性及び高温特性を両立することが可能な正極活物質を提供することを目的とする。また、本発明は、この正極活物質を用いることにより、高温時の特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前述の目的を達成するべく、長期に亘り種々研究を重ねてきた。これらの研究の結果、リチウム遷移金属複合酸化物粒子表面に被覆層が形成された正極活物質において、被覆層として無機化合物と炭素材料との混合物を用いることにより、電解質の分解が抑制され、さらに、被覆層による良好な被覆状態が得られるとともに電子伝導性を確保し得ることを見出すに至った。本発明は、このような研究結果に基づいて案出されたものである。

#### 【0021】

すなわち、本発明に係る正極活物質は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部に無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層が形成されていることを特徴とする。

#### 【0022】

以上のような正極活物質では、リチウム遷移金属複合酸化物を無機化合物及び炭素材料の混合物で被覆するので、リチウム遷移金属複合酸化物と電解質等との直接の接触が防止され、リチウム遷移金属複合酸化物が電解質を分解すること等が防止される。このため、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池の高温特性を向上することが可能となる。また、電子伝導性の良好な炭素材料を被覆層に用いるので、被覆層における電子の移動が阻害されず、良好な電子伝導性を実現可能である。また、炭素材料と無機化合物との混合物がリチウム遷移金属複合酸化物粒子表面を被覆しているので、例えば炭素材料単独でリチウム遷移金属複合酸化物を被覆する場合に比べて被覆状態が良好であり、サイクル特性の大幅な改善が可能である。

#### 【0023】

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極活物質と負極活物質とを備える非水電解質二次電池において、上記正極活物質として、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する粒子の表面の少なくとも一部に無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層が形成されてなる正極活物質を含有することを特徴とする。

#### 【0024】

以上の構成の非水電解質二次電池では、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表

面が、無機化合物及び炭素材料の混合物で被覆されてなる正極活物質を用いるので、リチウム遷移金属複合酸化物による電解質の分解が抑制され、且つ、被覆層を設けることに起因する電子伝導性の低下がない。その結果、高温時の特性が大幅に改善される。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した正極活物質について説明する。本発明を適用した正極活物質は、層状構造を有しリチウム遷移金属複合酸化物を含有する粒子と、上記粒子の表面の少なくとも一部に形成された、無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層とを有するものである。

#### 【0026】

本発明で利用可能なりチウム遷移金属複合酸化物としては、層状構造を有し、リチウムを挿入・脱離可能な、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$  [式中、 $0.1 \leq x \leq 0.5$  であり、元素Mは、鉄、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、チタン (Ti) からなる群の遷移金属元素、もしくはアルミニウム、スズ、ホウ素、ガリウム (Ga)、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種から選ばれる。] 等のリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。また、リチウム遷移金属複合酸化物として、構成元素の一部を異種元素で置換した公知の材料も使用可能である。

#### 【0027】

被覆層に用いられる無機化合物としては、正極電極中に存在して安定な公知の材料が使用可能である。例えば、被覆による効果が知られている、粒子に用いられる以外のリチウム複合酸化物、導電性酸化物、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の安定な酸化物や各種の無機固体電解質、 $\text{LiFePO}_4$  等のリン酸塩や硫酸塩等の無機塩等が使用可能である。中でも、粒子中のリチウム遷移金属複合酸化物及び電解質間のリチウムイオンの授受を容易とし、被覆層によるリチウムイオン伝導性の低下を抑制することが可能であることから、無機化合物としてリチウムを含有する無機化合物を使用することが好ましい。



## 【0028】

被覆層に用いられる炭素材料としては、電子伝導性を有する各種炭素材料を使用可能である。例えば、グラファイトに代表される結晶性炭素の他、アモルファスカーボンや炭素繊維等の公知の材料が使用可能である。

## 【0029】

なお、被覆層は、粒子の表面の少なくとも一部に形成されていればよいが、高温特性改善効果をより確実に得るためには、粒子表面全体を被覆することが好ましい。

## 【0030】

被覆層における無機化合物と炭素材料との構成比率は、重量比率として 99 : 1 ~ 60 : 40 の範囲とすることが好ましく、これにより電子伝導性と高温特性とを確実に両立することが可能となる。炭素材料の比率がこの範囲を下回ると、電子伝導性が不十分となって性能が低下するおそれがあり、逆に、炭素材料の比率がこの範囲を上回ると、無機化合物によるリチウム遷移金属複合酸化物からなる粒子の被覆が不十分となり、高温特性の改善効果が不足するおそれがある。

## 【0031】

また、リチウム遷移金属複合酸化物からなる粒子と、無機化合物及び炭素材料で構成された被覆層との重量比率は、リチウム遷移金属複合酸化物の重量を A とし、無機化合物の重量を B とし、炭素材料の重量を C としたとき、 $A : (B + C) = 98 : 2 \sim 70 : 30$  の範囲とすることが好ましく、これにより粒子の被覆とリチウムイオン伝導性とを確実に両立することが可能となる。 $(B + C)$  の比率がこの範囲を下回ると、被覆層による粒子の被覆が不十分となって十分な効果が得られず、逆に、 $(B + C)$  の比率がこの範囲を上回ると、被覆層がリチウムイオンの移動を妨げるために性能が低下するおそれがある。

## 【0032】

上記のリチウム遷移金属複合酸化物を合成する方法は特に制限されないが、例えばリチウム、ニッケル、マンガン等の炭酸塩を組成に応じて混合し、空気雰囲気または酸素雰囲気中 600 ~ 1100℃ の温度範囲で焼成することにより得られる。また、合成方法としては、例えばニッケルを主成分とする無機塩の水溶液

から共沈によって得た複合水酸化物に対して、水酸化リチウム等のリチウム源を混合し、空気雰囲気又は酸素雰囲気中で焼成する方法も可能である。さらに、前述の物性を実現可能なものであれば各種の固相合成、水熱合成等の任意の方法が使用可能である。なお、原料としても、複合炭酸塩、有機酸塩、酸化物等を用いることも可能である。

#### 【0033】

上記の無機化合物を合成する方法も特に制限されない。正極電極中に存在して安定な材料であれば、市販の酸化物や無機塩をそのまま無機化合物として用いることも可能である。

#### 【0034】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に無機化合物及び炭素材料を付着させ、被覆層を形成する方法に関しては、例えば上述した比率での付着を実現可能な手法であれば特に制限されない。例えば、リチウム遷移金属複合酸化物と、無機化合物又は無機化合物の前駆体と、炭素材料とを混合した後に熱処理を行い、リチウム遷移金属複合酸化物上に無機化合物及び炭素材料を付着させる方法や、各成分の粒子に機械的に応力を加えリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に無機化合物及び炭素材料を物理的に付着させる方法、または、ゾルゲル法に代表されるような、湿式でリチウム遷移金属複合酸化物上に無機化合物及び炭素材料を析出させ、熱処理を行う方法等が適用可能である。

#### 【0035】

以上のような正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を、無機化合物と炭素材料とを含む被覆層で被覆しているので、非水電解質二次電池に用いられたときにリチウム遷移金属複合酸化物と電解質との接触が防止される。このため、リチウム遷移金属複合酸化物による電解質の分解が抑制され、サイクル特性や耐環境性の向上、特に高温時のサイクル特性の大幅な改善が可能である。また、被覆層は炭素材料を含有するので、粒子中のリチウム遷移金属複合酸化物及び電解質間の電子の授受を妨げることがない。したがって、本発明の正極活物質は、非水電解質二次電池に用いられたときに十分な電子伝導性を確保しつつ、高温特性の大幅な向上を図ることが可能である。

## 【0036】

次に、上述の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の一例について図1を参照しながら説明する。

## 【0037】

図1に示す非水電解液二次電池は、いわゆる円筒型と言われるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶1の内部に、渦巻型電極体を有している。この渦巻型電極体は、正極活物質を有する帯状の正極2と負極活物質を有する帯状の負極3とが、イオン透過性を有するセパレータ4を介して多数回巻回されてなる。電池缶1は、例えばニッケルメッキが施された鉄により構成されており、一端部が閉鎖され、他端部が開放されている。また、電池缶1の内部には、渦巻型電極体の両端部分を挟み込むように一对の絶縁板5、6がそれぞれ配置されている。

## 【0038】

電池缶1の開放端部には、電池蓋7と、この電池蓋7の内側に設けられた安全弁8及び熱感抵抗(Positive Temperature Coefficient: 以下PTCと称する。)素子9とが、封口ガスケット10を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶1の内部は密閉されている。電池蓋7は、例えば電池缶1と同様の材料により構成されている。安全弁8は、PTC素子9を介して電池蓋7と電氣的に接続されており、内部短絡又は外部からの加熱等により電池の内圧が一定以上となった場合に電池蓋7と渦巻型電極体との電氣的接続を切断する、いわゆる電流遮断機構を備えている。PTC素子9は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。封口ガスケット10は、例えば絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

## 【0039】

正極2は、例えば正極活物質を含有する正極活物質層と正極集電体とを有している。正極集電体は、例えばアルミニウム等の金属箔により構成されている。正極活物質層は、例えば正極活物質と、グラファイト等の導電剤と、ポリフッ化ビニリデン等の結着剤とを含有して構成されている。本実施の形態では、上述したような、層状構造を有しリチウム遷移金属複合酸化物を含有する粒子と、上記粒

子の表面の少なくとも一部に形成された、無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層とを有する正極活物質を用いる。

#### 【0040】

負極3としては、例えば対リチウム金属2.0V以下の電位で電気化学的にリチウムを挿入・脱離可能な材料を使用可能である。例示するならば難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を使用可能である。また、リチウムと合金を形成可能な金属及びその合金や、金属間化合物も利用可能である。酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の比較的卑な電位でリチウムを挿入・脱離可能な酸化物やその他窒化物等も同様に使用可能である。また、負極3として金属リチウム、リチウム合金等を使用することも可能である。

#### 【0041】

電解質としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液、電解質塩を含有させた固体電解質、有機高分子に非水溶媒と電解質塩を含浸させたゲル状電解質のいずれも使用可能である。

#### 【0042】

非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせて調製されるが、これら有機溶媒はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等である。

#### 【0043】

固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質等いずれも使用可能である。無機固体電解質としては、窒化リチウム、よう化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物とからなり、その高分子化合物はポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を単独あるいは分子中に共重合、又は混合して使用可能である。

#### 【0044】

ゲル状電解質のマトリックスとしては上記非水電解液を吸収してゲル化するのであれば種々の高分子が利用可能である。たとえばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体等のエーテル系高分子、また、ポリ（アクリロニトリル）等が使用可能である。特に酸化還元安定性から、フッ素系高分子を用いることが望ましい。これらマトリックスに電解質塩を含有させることにより、イオン伝導性を賦与する。

#### 【0045】

上記電解質中で用いられる電解質塩はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等である。

#### 【0046】

本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネートシール型等の種々の形状にすることが可能である。

#### 【0047】

上記負極及び正極の電極の作製方法は問わない。材料に公知の結着剤、導電性材料等を添加し溶剤を加えて塗布する方法、材料に公知の結着剤等を添加し加熱して塗布する方法、材料単独又は導電性材料さらには結着剤と混合して成型等の処理を施して成型体電極を作製する方法等がとられるが、それらに限定されるも

のではない。より具体的には、結着剤、有機溶剤等とを混合してスラリー状とした後、集電体上に塗布、乾燥して作製可能である。又は、結着剤の有無にかかわらず、活物質に熱を加えたまま加圧成型することにより強度を有した電極を作製することも可能である。

#### 【0048】

電池の作製方法としては、正極及び負極間にセパレータを介して巻芯の周囲に捲回する作製方法、電極とセパレータとを順次積層する積層方式等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。例えば角型電池を作製するために正極及び負極を捲回する方式を採用する場合にも本発明は有効である。

#### 【0049】

以上のような非水電解質二次電池では、正極3に上述したような層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の少なくとも一部に、無機化合物と炭素材料との混合物を含有する被覆層が形成されている正極活物質を用いるので、リチウム遷移金属複合酸化物による電解質の分解等が抑制され、サイクル特性、特に高温特性の大幅な改善が可能である。また、被覆層は炭素材料を含有するので、リチウム遷移金属複合酸化物と電解質との接触を防止しつつ、十分な電子伝導性を確保することが可能である。

#### 【0050】

##### 【実施例】

次に、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0051】

##### サンプル1

(リチウム遷移金属複合酸化物の合成)

市販の硝酸ニッケル、硝酸マンガンの水溶液として、Ni、Mnの比率がそれぞれ0.70、0.30となるように混合し、充分攪拌しながらアンモニア水を滴下して複合水酸化物を得た。これを水酸化リチウムと混合し、酸素気流中、850℃で10時間焼成した後に粉碎し、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。得られた粉末についてレーザー回折法により平均粒子径を測定したところ

、平均粒子径は  $13\ \mu\text{m}$  であった。また、この粉末の X 線回折測定を行ったところ、得られたパターンは ICDD の 09-0063 にある  $\text{LiNiO}_2$  のパターンに類似しており、 $\text{LiNiO}_2$  と同様の層状岩塩構造を形成していることが確認された。また、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: 以下 SEM と称する。) により粉末を観察したところ、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$  の 1 次粒子が凝集した球状の粒子が観察された。これをリチウム遷移金属複合酸化物として後の工程で用いた。

#### 【0052】

(無機化合物の合成)

市販のリン酸リチウムとリン酸第 1 鉄とを、 $\text{Li}:\text{Fe}=1:1$  となるように混合し、窒素雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成した後に粉碎し、リン酸リチウム鉄を得た。得られた粉末についてレーザー回折法により平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は  $0.4\ \mu\text{m}$  であった。また、この粉末の X 線回折測定を行ったところ、得られたパターンは ICDD の 40-1499 にある  $\text{LiFePO}_4$  に対応するパターンが確認された。これを無機化合物として、後の工程で用いた。

#### 【0053】

(予備混合)

炭素材料としては、アセチレンブラックを用い、無機化合物の重量を B とし、炭素材料の重量を C としたとき、重量比率にして  $B:C=85:15$  となるように予備混合し、以下の粒子複合化に供した。

#### 【0054】

(粒子複合化工程)

リチウム遷移金属複合酸化物の重量を A としたとき、 $A:(B+C)=90:10$  となるように混合した。ホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョン装置 (AMS-LAB) を用いて、この混合粉の粒子複合化処理を行った。この装置は、回転する円筒型の容器と容器内壁に沿って回転軸に並行に配置された半円柱型の固定棒とから構成され、遠心力により容器内壁に押し付けられた混合粉体を固定棒と容器内壁との隙間を通過させることにより、粉体に圧縮・せん断応

力を加えて、一方の粒子を他方の粒子の表面上に圧縮・付着させるものである。本実施例では、この隙間を 3 mm～8 mm に設定し、通過させる線速度を分速 15 m～25 m として、無機化合物及び炭素材料をリチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着させた。付着後の粒子の平均粒子径をレーザー回折法により測定したところ、平均粒子径は  $14\text{ }\mu\text{m}$  であった。また、SEM により粒子の表面及び断面を観察したところ、図 2 (a) の 2 次電子像、図 2 (b) の鉄の元素マッピング、及び図 2 (c) のニッケルの元素マッピングから明らかなように、ニッケルを主成分とするリチウム遷移金属複合酸化物の球形粒子上に、鉄を含有する  $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $2\text{ }\mu\text{m}$  の層（被覆層）が形成されていることが確認され、これを正極活物質とした。

#### 【0055】

以上の正極活物質を用いて下記のように円筒型電池を作製し、高温時のサイクル特性を評価した。

#### 【0056】

正極活物質を 86 重量％と、導電剤としてグラファイトを 10 重量％と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene Fluoride：以下 PVdF と称する。) を 4 重量％とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン (N-Methyl-2-pyrrolidone：以下 NMP と称する。) に分散させて正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布・乾燥後、ローラープレス機で圧縮して帯状正極を得た。

#### 【0057】

次に、負極として、粉末状の人造黒鉛 90 重量％に PVdF を 10 重量％混合し、NMP に分散させて負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機で圧縮することで帯状負極を得た。

#### 【0058】

以上のように作製された帯状正極及び帯状負極を多孔性ポリオレフィンフィルムからなるセパレータを介して多数回巻回し、渦巻型の電極体を作製した。この電極体をニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、当該電極体の上下両面に



絶縁板を配置した。次いで、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接し、ニッケル製負極リードを負極集電体から導出して電池缶の底部に溶接した。

#### 【0059】

一方、非水電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積混合比が1：1である混合溶液に $1\text{ mol/dm}^3$ の濃度になるように $\text{LiPF}_6$ を溶解して調製したものをを用いた。

#### 【0060】

最後に、上述の電極体が組み込まれた電池缶内に非水電解液を注入した後、絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC素子及び電池蓋を固定し、外径が18mmで高さが65mmの円筒型電池を作製した。

#### 【0061】

以上のようにして作製した非水電解液二次電池について、環境温度45℃、充電電圧4.20V、充電電流1A、充電時間2.5時間の条件で充電を行った後、放電電流2A、終止電圧2.75Vで放電を行い初期容量を測定した。さらに初期容量を求めた場合と同様にして充放電を繰り返し、100サイクル目の放電容量を測定して、初期容量に対する容量維持率を求めた。

#### 【0062】

##### サンプル2

サンプル1において、無機化合物として市販のリン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )を用いた。その他はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

#### 【0063】

##### サンプル3

サンプル1において、無機化合物として、水酸化リチウムと水酸化アルミニウムとを $\text{Li}:\text{Al}=1:1$ となるように混合し、さらに1000℃で焼成後、粉碎することで得た $\text{LiAlO}_2$ を用いた。その他はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

## 【0064】

サンプル 4

サンプル 1 において、無機化合物として、市販のアナターゼ型酸化チタンと水酸化リチウムとを  $\text{Li} : \text{Ti} = 4 : 5$  となるように混合し、 $800^{\circ}\text{C}$  で焼成後、粉碎することで得た  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用いた。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^{\circ}\text{C}$  での容量維持率を測定した。

## 【0065】

サンプル 5

サンプル 1 において、無機化合物として市販の  $\alpha$ -アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いた。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^{\circ}\text{C}$  での容量維持率を測定した。

## 【0066】

サンプル 6

サンプル 1 において、無機化合物として市販のアナターゼ型酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を用いた。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^{\circ}\text{C}$  での容量維持率を測定した。

## 【0067】

サンプル 7

サンプル 1 において、無機化合物として市販の酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) を用いた。その他はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^{\circ}\text{C}$  での容量維持率を測定した。

## 【0068】

サンプル 8

サンプル 1 において、リチウム遷移金属複合酸化物に対して、炭素材料を使用せずに無機化合物のみを付着させて正極活物質として用いた。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして  $45^{\circ}\text{C}$  での容量維持率を測定した。

## 【0069】

サンプル 9

サンプル 1 において、無機化合物及び炭素材料の付着を行わず、リチウム遷移金属複合酸化物を単独で正極活物質として用いた。その他はサンプル 1 と同様に非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

## 【0070】

以上のサンプル 1 ～サンプル 9 の容量維持率の測定結果について、下記の表 1 に示す。

## 【0071】

【表 1】

	無機化合物	無機化合物Bと 炭素材料Cとの比率 (B:C)	容量維持率 [%]
サンプル1	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	93.2
サンプル2	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85:15	92.5
サンプル3	LiAlO <sub>2</sub>	85:15	92.6
サンプル4	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	85:15	94.0
サンプル5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85:15	85.1
サンプル6	TiO <sub>2</sub>	85:15	87.3
サンプル7	MgO	85:15	84.7
サンプル8	LiFePO <sub>4</sub>	100:0	72.4
サンプル9	なし	—	70.2

以上の結果より、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物において、粒子表面の少なくとも一部に無機化合物及び炭素材料の混合物から構成される被覆層を存在させることで、高温作動時の特性を大幅に向上させ得ることが確認された。また、サンプル 1 ～サンプル 4 では、無機化合物として $\alpha$ -アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いたサンプル 5、アナターゼ型酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を用いたサンプル 6 及び酸化マグネシウム (MgO) を用いたサンプル 6 に比べてさらに高い容量維持率を示したことから、無機化合物としてリチウムを含有する化合物を用いることが好ましいと判明した。

## 【0072】

次に、被覆層中の無機化合物と炭素材料との最適な重量比率について検討した

## 【0073】

サンプル10

無機化合物と炭素材料とを予備混合する工程において、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、重量比率にして $B:C=99:1$ となるように予備混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

## 【0074】

サンプル11

無機化合物と炭素材料とを予備混合する工程において、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、重量比率にして $B:C=70:30$ となるように予備混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

## 【0075】

サンプル12

無機化合物と炭素材料とを予備混合する工程において、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、重量比率にして $B:C=60:40$ となるように予備混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

## 【0076】

サンプル13

無機化合物と炭素材料とを予備混合する工程において、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、重量比率にして $B:C=99.5:0.5$ となるように予備混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

## 【0077】

サンプル14

無機化合物と炭素材料とを予備混合する工程において、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、重量比率にして $B:C=55:45$ とな

るように予備混合したこと以外はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

### 【0078】

以上のサンプル 10～サンプル 14 の容量維持率の測定結果について、サンプル 1 の結果と併せて下記の表 2 に示す。

### 【0079】

【表 2】

	無機化合物	無機化合物Bと炭素材料Cとの比率(B:C)	リチウム遷移金属複合酸化物Aと(B+C)との比率[A:(B+C)]	容量維持率(%)
サンプル1	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	90:10	93.2
サンプル10	LiFePO <sub>4</sub>	99:1	90:10	90.5
サンプル11	LiFePO <sub>4</sub>	70:30	90:10	93.5
サンプル12	LiFePO <sub>4</sub>	60:40	90:10	89.7
サンプル13	LiFePO <sub>4</sub>	99.5:0.5	90:10	75.4
サンプル14	LiFePO <sub>4</sub>	55:45	90:10	73.1

以上の結果より、無機化合物と炭素材料との混合比率は、重量比率にして 99:1～60:40 の範囲内であることが好ましいことがわかった。

### 【0080】

次に、リチウム遷移金属複合酸化物と被覆層（無機化合物及び炭素材料）との最適な重量比率について検討した。

### 【0081】

#### サンプル 15

### 【0082】

粒子複合化工程において、リチウム遷移金属複合酸化物の重量を A とし、無機化合物の重量を B とし、炭素材料の重量を C としたとき、 $A:(B+C) = 98:2$  となるように混合したこと以外はサンプル 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル 1 と同様にして 45℃での容量維持率を測定した。

### 【0083】

#### サンプル 16

### 【0084】

粒子複合化工程において、リチウム遷移金属複合酸化物の重量を A とし、無機

化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、 $A : (B + C) = 80 : 20$ となるように混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

【0085】

サンプル17

粒子複合化工程において、リチウム遷移金属複合酸化物の重量をAとし、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、 $A : (B + C) = 70 : 30$ となるように混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

【0086】

サンプル18

【0087】

粒子複合化工程において、リチウム遷移金属複合酸化物の重量をAとし、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、 $A : (B + C) = 99 : 1$ となるように混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

【0088】

サンプル19

粒子複合化工程において、リチウム遷移金属複合酸化物の重量をAとし、無機化合物の重量をBとし、炭素材料の重量をCとしたとき、 $A : (B + C) = 65 : 35$ となるように混合したこと以外はサンプル1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、サンプル1と同様にして45℃での容量維持率を測定した。

【0089】

以上のサンプル15～サンプル19の容量維持率の測定結果について、サンプル1の結果と併せて下記の表3に示す。

【0090】

【表 3】

	無機化合物	無機化合物Bと 炭素材料Cとの比率 (B:C)	リチウム遷移金属複合 酸化物Aと(B+C)との比率 [A:(B+C)]	容量維持率 (%)
サンプル1	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	90:10	93.2
サンプル15	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	98:2	91.0
サンプル16	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	80:20	93.0
サンプル17	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	70:30	88.8
サンプル18	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	99:1	71.6
サンプル19	LiFePO <sub>4</sub>	85:15	65:35	78.6

以上の結果より、リチウム遷移金属複合酸化物に対する被覆層（無機化合物及び炭素材料）の比率は、重量比率にして98:2～70:30の範囲内であることが好ましいとわかった。

【0091】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高温特性及び電子伝導性の両方に優れた正極活物質を提供することが可能である。また、本発明によれば、上述の正極活物質を用いることにより、電子伝導性及び高温特性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の非水電解液二次電池の一例を示す縦断面図である。

## 【図 2】

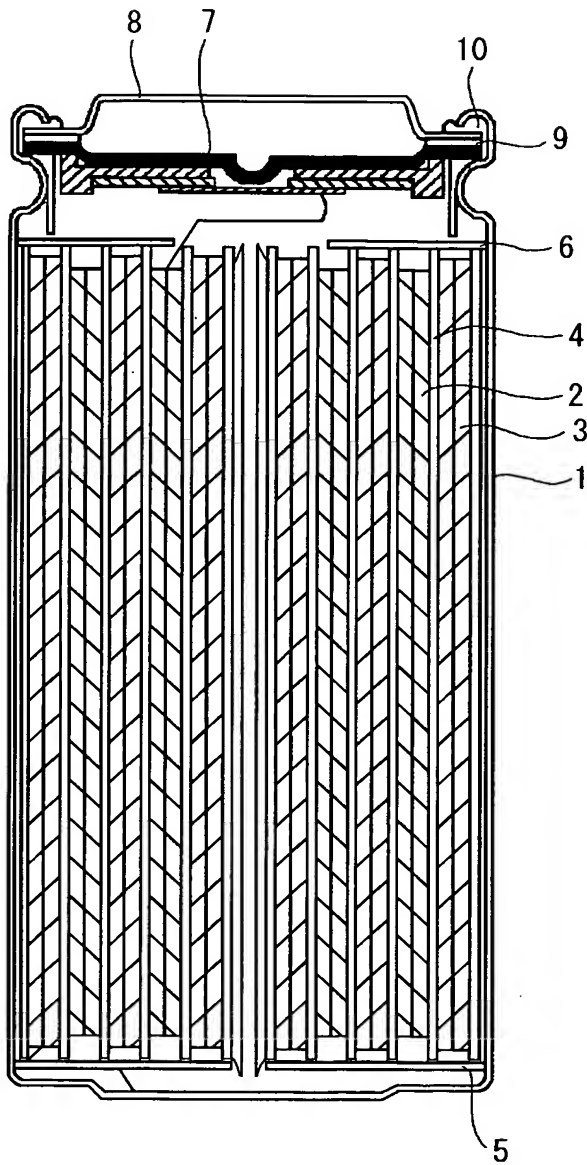
サンプル1の正極活物質のSEM像であり、(a)は2次電子像、(b)は鉄の元素マッピング、及び(c)はニッケルの元素マッピングである。

## 【符号の説明】

1 電池缶、2 正極、3 負極、4 セパレータ、5, 6 絶縁板、7 電池蓋、8 安全弁、9 PTC素子、10 封口ガスケット

【書類名】 図面

【図 1】



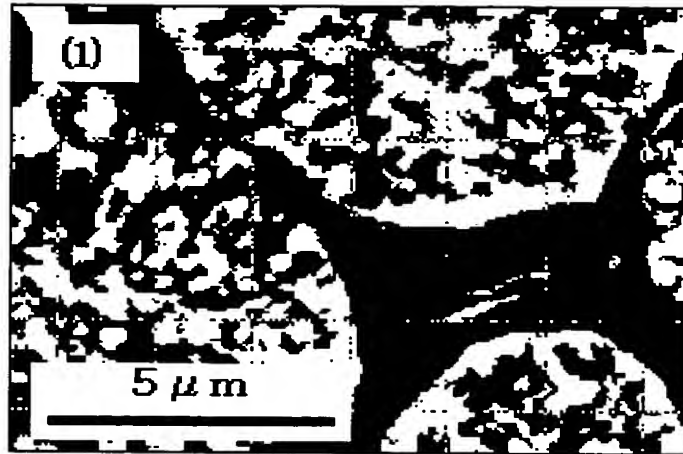
BEST AVAILABLE COPY

出証特 2004-3005932

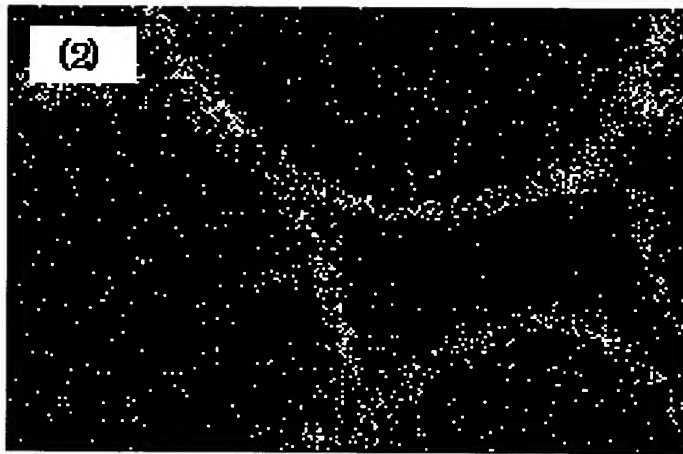


【図 2】

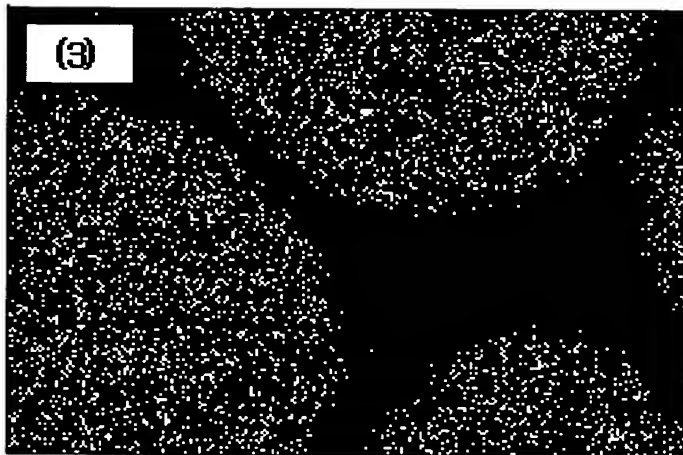
(a)



(b)



(c)



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極活物質において、電子伝導性と高温特性を両立する。

【解決手段】 リチウム遷移金属複合酸化物を含む粒子の表面の少なくとも一部に被覆層を形成してなる正極活物質である。粒子は、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有する。被覆層は、無機化合物と炭素材料との混合物を含有する。無機化合物は、リチウムを含む無機化合物である。無機化合物と炭素材料との重量比率は 9 9 : 1 ~ 6 0 : 4 0 である。粒子と被覆層との重量比率は 9 8 : 2 ~ 7 0 : 3 0 である。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 0 8 0 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社